

ESTUDIO SOBRE LA INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE CATION METÁLICO EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE ZEOLITAS ZSM-5

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE METAL CATION INCORPORATION IN THE CATALYTIC ACTIVITY AND MAGNETIC BEHAVIOR OF ZSM-5 ZEOLITES

Clara Saux^{1,2}, María S. Renzini^{1,2}, Paula G. Bercoff^{2,3}, Héctor R. Bertorello^{2,3} y Liliana B. Pierella*^{1,2}

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Grupo Zeolitas, Maestro Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, (5016) Córdoba - Argentina

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Argentina

(3) FAMAF, Universidad Nacional de Córdoba e IFEG (CONICET) - Argentina

*autor de contacto (e-mail: lpierella@scdt.frc.utn.edu.ar)

Recibido: 11/11/2010 - Evaluado: 07/12/2010 - Aceptado: 23/12/2010

RESUMEN

Se sintetizaron zeolitas ZSM-5 con relación molar Si/Al 17 por el método hidrotérmico, las que fueron modificadas con cobalto y cromo por la técnica de impregnación por vía húmeda en un 3 % p/p del metal. Los resultados obtenidos por DRX, indican que la incorporación de ambos metales de transición no altera la estructura, ni la cristalinidad de la matriz original. Se detecta la presencia de especies Co_3O_4 para Co-ZSM-5 y Cr_2O_3 para el caso de Cr-ZSM-5. De las medidas de magnetización a temperatura ambiente se observa el efecto de los metales de transición sobre el comportamiento netamente diamagnético de la matriz zeolítica con la aparición de ciclos de histéresis que no saturan por presentar una componente paramagnética. Ambos materiales fueron probados como catalizadores para la reacción de oxidación selectiva de estireno con peróxido de hidrógeno, presentando buenos resultados en actividad con una elevada selectividad (superior al 70 %) hacia benzaldehído.

ABSTRACT

ZSM-5 zeolites with Si/Al molar ratio of 17 were synthesized by hydrothermal method. Afterwards, cobalt and chromium were incorporated via wet impregnation in a 3 metal wt %. According with X ray diffraction patterns, matrix structure and cristallinity are not affected by transition metals incorporation. Even though, Co_3O_4 and Cr_2O_3 species are detected for Co-ZSM-5 and Cr-ZSM-5 samples, respectively. Room temperature magnetization measures showed transition metal effect over diamagnetic zeolite matrix behavior with the appearance of hysteresis cycles which do not saturate due to a paramagnetic component. Both materials were evaluated as catalysts for styrene selective oxidation with hydrogen peroxide showing good results in terms of activity with high selectivity values (over 70 mol%) towards benzaldehyde.

Palabras claves: Co-ZSM-5; Cr-ZSM-5; comportamiento magnético; oxidación de estireno
Keywords: Co-ZSM-5; Cr-ZSM-5; magnetic behavior; styrene oxidation

INTRODUCCIÓN

El magnetismo es un campo abierto en donde los físicos, químicos, metalúrgicos, científicos del área de materiales, entre otros, trabajan en conjunto.

En la actualidad, el magnetismo a nano y micro escala ha cobrado gran interés científico debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas (Barbara, 2005). Cuando el tamaño de las partículas magnéticas se reduce a unos pocos nanómetros o micrómetros, éstas pueden presentar propiedades no observadas en el estado másico como magnetorresistencia gigante (GMR), superparamagnetismo, grandes coercitividads, elevadas temperaturas de Curie, entre otras. Debido a estas propiedades físicas únicas obtenidas con la reducción del tamaño, las nanopartículas o nanoaglomerados (nanoclusters) tanto de óxidos de metales, como de otras especies interactuando con una matriz, en materiales micro y mesoporosos, contribuyen a cambios revolucionarios en una amplia variedad de aplicaciones, desde la biomedicina, la óptica, electrónica, fotocatálisis hasta la spin-trónica (Hergt et al., 2006; Rabo, 2002; Barea et al., 2004; Parkin et al., 2003). En vista de su importancia tecnológica, la síntesis de sistemas magnéticos con nano-dimensiones es un campo de notable interés científico.

La producción de materiales magnéticos de composición heterogénea y estructura controlada y reproducible, es un gran desafío. Depositar, anclar o dopar materiales magnéticos a escala nano o sub-nanométrica, ya sea en forma de agregados aislados, sobre nanotubos, nanocajas, membranas, films, matrices, etc., es motivo de numerosos estudios (Park et al., 2003; Sun et al., 2000; Bansmann et al., 2005; Bercoff et al., 2009).

Por otra parte, es interesante contar con las ventajas que ofrecen matrices con elevada cristalinidad, pureza, elevado grado de estabilidad y pequeño tamaño de partículas, para ser utilizadas como soporte y anclaje de metales de transición. Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos con poros, canales y/o cavidades de tamaño bien definidos, son bien conocidas tanto por sus propiedades de selectividad de forma, como por sus propiedades catalíticas y su elevada resistencia a la desactivación. Las zeolitas han sido y siguen siendo utilizadas en numerosos procesos tecnológicos como catalizadores o soportes de catalizadores (Renzini et al., 2009; Li et al., 2010; Odedairo y Al-Khattaf, 2010). Debido a la forma y tamaño de sus poros, canales, cavidades y nidos en la superficie externa de los cristales, es posible llevar a cabo numerosas reacciones catalizadas por funciones ácidas o redox.

Las zeolitas ZSM-5 (estructura MFI: Mirror Framework Inversion) de diámetro de poros entre 5-6 Å (clasificadas como microporosas) de canales tubulares bien definidos que se entrecruzan entre sí, ofrecen espacios dentro de los canales y en la superficie externa de los cristales para la incorporación de cationes en diversos estados (de acuerdo al método de incorporación en el proceso de dopaje de la matriz, de acuerdo a post-tratamientos térmicos a los que la misma puede ser sometida, de acuerdo a la cantidad de elemento incorporada, etc.) (Pierella et al., 2008a).

Los tamices moleculares conteniendo iones de diferentes metales son ampliamente estudiados en laboratorios académicos e industriales debido a su actividad catalítica en un amplio rango de reacciones químicas, tales como hidrogenación, oxidación, isomerización, cracking, etc. (Xavier et al., 2004; Wichtelová et al., 2003; Villa et al., 2005). En particular, cuando se trata de iones de metales de transición, gracias a su prometedor comportamiento catalítico en la oxidación de compuestos orgánicos bajo condiciones moderadas de reacción pueden ser utilizados para la obtención de compuestos de química fina, como es el caso de la oxidación selectiva de estireno (Pierella et al., 2008b).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para el caso de zeolitas ZSM-5 modificadas con cobalto y cromo las cuales fueron caracterizadas y evaluadas en cuanto a su comportamiento magnético y sus propiedades catalíticas para la oxidación de estireno.

Estos materiales se probaron como catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de estireno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante. La oxidación catalítica de olefinas es un área de creciente interés en la producción de químicos y química fina, ya que sus productos son materiales de partida para una amplia variedad de síntesis orgánicas más complejas. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores efectivos para este tipo de reacciones es una tarea importante, aunque difícil en catálisis. En particular, la oxidación de estireno en su cadena lateral es de considerable interés tanto en el ámbito científico como industrial (Liu et al., 2009).

EXPERIMENTAL

Preparación de los materiales

La zeolita ZSM-5 con relación molar Si/Al=17 en el gel de partida se obtuvo por el método hidrotérmico. Una solución acuosa de aluminato de sodio (Jhonson Matthey Electronics, grado técnico) se agregó a una solución de sílice (anhidra, Fluka, pura), que previamente se disolvió en forma parcial en una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (Fluka, 1M), siguiendo una relación molar 33,9:1:1,25:3,2:700 de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:(\text{TPA})_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$. El gel obtenido alcanzó un pH 9 -10 y se mantuvo a 393-433 K durante 12-16 días en autoclave a presión autogenerada. Posteriormente los productos de la reacción fueron extraídos, lavados y secados a 383 K durante 12h. El agente plantilla se desorbió bajo atmósfera de N_2 con un flujo de 20 ml/min desde 383 K a 793 K a temperatura programada (10 K/min) y luego se calcinó en aire a 793 K durante 12h para obtener la expresión Na-ZSM-5.

La forma amonio del catalizador (NH_4 -ZSM-5) se preparó por intercambio iónico con cloruro de amonio 1M a 353 K a partir de la forma sódica.

La incorporación de las especies cobalto y cromo en la matriz zeolítica se realizó a través de la técnica de impregnación por vía húmeda, donde a las NH_4 -ZSM-5 se las colocó en contacto con una solución acuosa conteniendo la cantidad de la sal correspondiente al catión a incorporar ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para el caso del cobalto y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para el caso del cromo) necesaria para depositar un 3 % p/p del metal. Esta mezcla se la mantuvo a 80 °C en evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad.

Posteriormente, las muestras se trataron térmicamente en atmósfera de N_2 (10 ml/min) desde 383 K a 773 K a temperatura programada (10 K/min) y luego se calcinaron en aire a 773 K durante 12 h. A los productos finales se los denominó Co-ZSM-5 y Cr-ZSM-5.

Caracterización de catalizadores

Los materiales zeolíticos con estructura MFI modificados con cationes cobalto y cromo, fueron caracterizados a través de diversas técnicas: Absorción Atómica (AA) en un espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 800; BET llevada a cabo en un instrumento Micromeritics ASAP 2000; Difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Philips PW 3020, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0,15418 nm y monocromador de Fe (tomando los espectros entre $2\theta = 30$ - 70° , a intervalos de $0,02^\circ$ y con una velocidad de 10 segundos por paso); Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300. Para la región de absorción de la red (400 - 1400 cm^{-1}) se empleó la técnica de pastillas al 0,05 % p/p de material zeolítico en KBr.

Determinación de actividad catalítica

La oxidación catalítica de estireno (Fluka, 99,5 %) se llevó a cabo en un microreactor de vidrio pirex tipo batch (capacidad 25 ml), sumergido en un baño termostatzado, equipado con un condensador a reflujo, un termómetro y con agitación magnética vigorosa durante 7 h de reacción. Se empleó peróxido de hidrógeno diluido (Cicarelli, 30 % p/p) como agente oxidante. Se trabajó con 0,2 g de catalizador, con acetonitrilo (Cicarelli, 99,5 %) como disolvente, a 333 K y relación molar estireno/ H_2O_2 (R)=1,7.

Los productos orgánicos fueron analizados y cuantificados por cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo Hewlett Packard HP-5890, equipado con una columna capilar de Metil Silicona de 30 m de longitud y un detector FID y por espectrometría de masas empleando un equipo GC-Masas (Shimadzu QP 5050 GC-17 A), con una columna capilar HP-5 (25 m x 0,2 mmd). La conversión del sustrato se midió como función del tiempo de reacción y los valores observados se reportaron como mol %.

Mediciones magnéticas

Para realizar las mediciones a temperatura ambiente, los materiales fueron molidos en un mortero manualmente y compactados en pastillas de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Para el conformado de las pastillas se utilizó un aglutinante orgánico y una prensa hidráulica. Los ciclos de histéresis se midieron a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore 7300, acoplado a un electroimán capaz de producir un campo máximo de 15 kOe.

Por otra parte, en un SQUID Quantum Design, se realizaron mediciones de magnetización en función de campo aplicado entre -15 kOe y 15 kOe a temperaturas de 20 K y 100 K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por el método BET se obtuvo un área superficial de 398 m²/g para la matriz ZSM-5, 388 m²/g para Co-ZSM-5 y 392 m²/g para Cr-ZSM-5. Para el caso de la matriz ZSM-5, por XRD (conforme a standard interno) y FTIR (correspondiente a la zona de huella dactilar, considerando que el valor de la relación de absorbancias de las bandas a 440/550 cm⁻¹ >0.7 es equivalente al 100% de cristalinidad), se alcanzaron valores superiores a 98 y 97 % de cristalinidad respectivamente, además de verificar estructura y simetría ortorrómbica. De acuerdo a los resultados obtenidos por AA, las muestras modificadas presentan un 2,8 % p/p de cobalto para el caso de Co-ZSM-5 y de 2,65 % p/p de cromo para el caso de Cr-ZSM-5.

En las Figuras 1 y 2 se muestran los espectros de XRD tomados a la matriz ZSM-5 y a las muestras Co-ZSM-5 y Cr-ZSM-5, respectivamente.

En la figura 2 pueden identificarse las reflexiones correspondientes a la fase Cr₂O₃, además de los picos correspondientes a la matriz zeolítica. Resultados similares se obtuvieron para el caso de Co-ZSM-5 (Figura 1), donde se marcan las reflexiones correspondientes a la presencia de Co₃O₄.

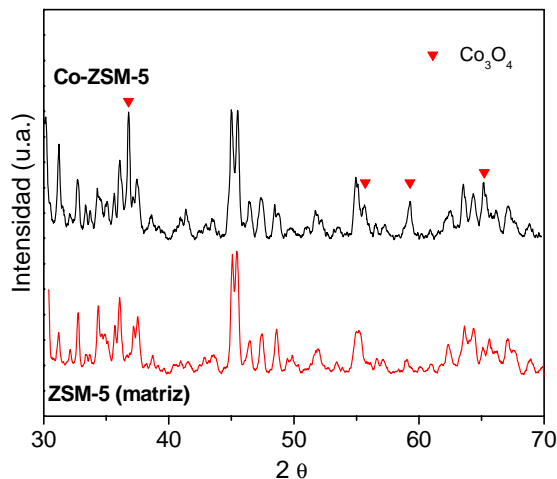


Fig. 1: Espectros de difracción de rayos X de la matriz zeolítica ZSM-5 (en rojo) y de la muestra Co-ZSM-5 (en negro) donde se muestran los picos correspondientes a la fase Co₃O₄.

Las mediciones de magnetización en función del campo magnético aplicado a temperatura ambiente se presentan en la Figura 3. Para el caso de la matriz H-ZSM-5 puede observarse un comportamiento netamente diamagnético, sin histéresis, y con una susceptibilidad muy baja, de $-1,6 \times 10^{-6}$ emu/g Oe. Este valor está dentro del orden de los datos que se informan en la literatura para este tipo de material (Xavier et al., 2004; Simon et al., 1997).

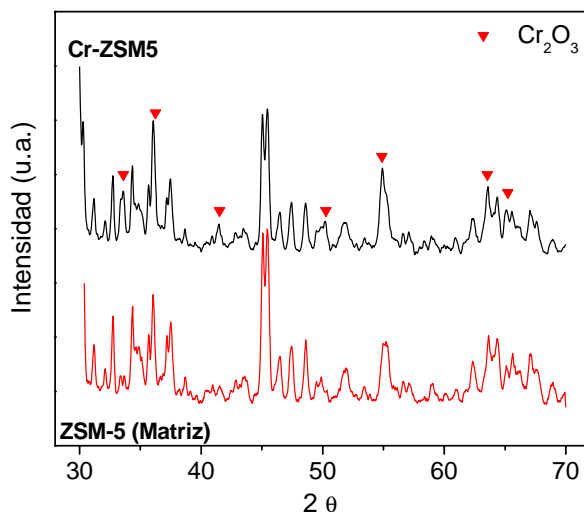


Fig. 2: Espectros de difracción de rayos X de la matriz zeolítica ZSM-5 (en rojo) y de la muestra Cr-ZSM-5 (en negro) donde se muestran los picos correspondientes a la fase Cr_2O_3

Como se observa en dicha figura, la incorporación a las zeolitas de metales de transición modifica notoriamente su comportamiento magnético respecto de la matriz de partida. Para el caso de Co-ZSM-5 y Cr-ZSM5 se obtienen ciclos de histéresis (característicos de un comportamiento ferromagnético), a pesar de que los ciclos no saturan por presentar una componente paramagnética. El valor de remanencia es de 5×10^{-3} emu/g para las dos muestras, mientras que la coercitividad es de 90 Oe para Cr-ZSM5 y 180 Oe para Co-ZSM5. La contribución diamagnética de la matriz resulta despreciable en ambos casos.

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos en función del tiempo de reacción donde se aprecia una mejor performance para el caso de Cr-ZSM-5 en cuanto a conversión de estireno con valores de selectividad hacia benzaldehído de 70,9 mol% (Tabla 1). Este producto es un intermediario orgánico de gran relevancia en la industria farmacéutica, de la perfumería, de las tinturas y de los agroquímicos (Lingaiah et al., 2006). Como sub-productos de reacción se obtuvieron óxido de estireno y, en menores proporciones, fenil acetaldehído, 1-fenil-1, 2-etanodiol, ácido benzoico, los cuales fueron agrupados bajo la denominación de "otros".

Estos resultados promisorios obtenidos para la muestra con cromo la hacen particularmente interesante para la evaluación de sus propiedades magnéticas. En la Figura 5 se muestran las curvas de magnetización M en función de campo aplicado H , o ciclos de histéresis, medidos a distintas temperaturas: $T=20$ K (Figura 5a) y $T=100$ K (Figura 5b).

Se observa que a 20 K el material posee una contribución ferromagnética, con una coercitividad de 420 Oe y que esta contribución desaparece a temperaturas mayores. A 100 K el ciclo obtenido refleja un comportamiento superparamagnético, lo cual indica que la temperatura de bloqueo de las partículas que originan este comportamiento está entre los 20 y los 100 K.

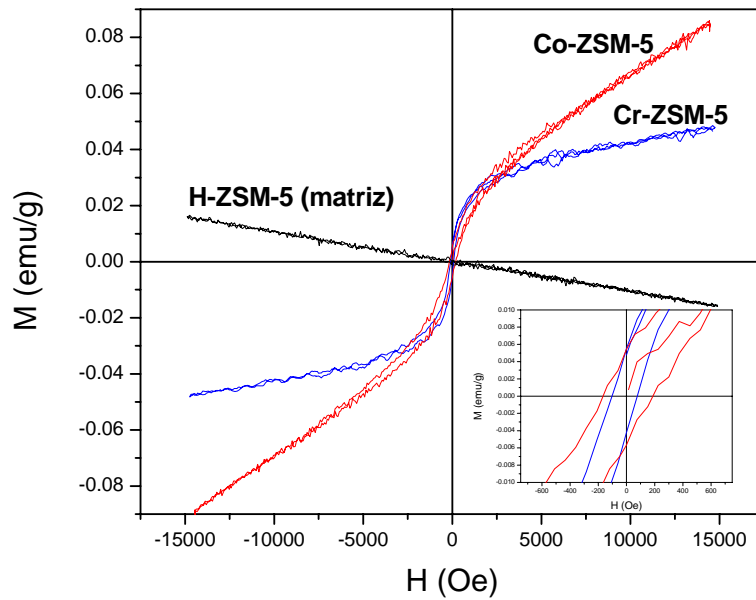


Fig. 3: Magnetización en función del campo magnético aplicado para las muestras: Co-ZSM-5; Cr-ZSM-5 y la matriz zeolítica H-ZSM-5, a temperatura ambiente. *Inset*: zona cercana al origen ampliada.

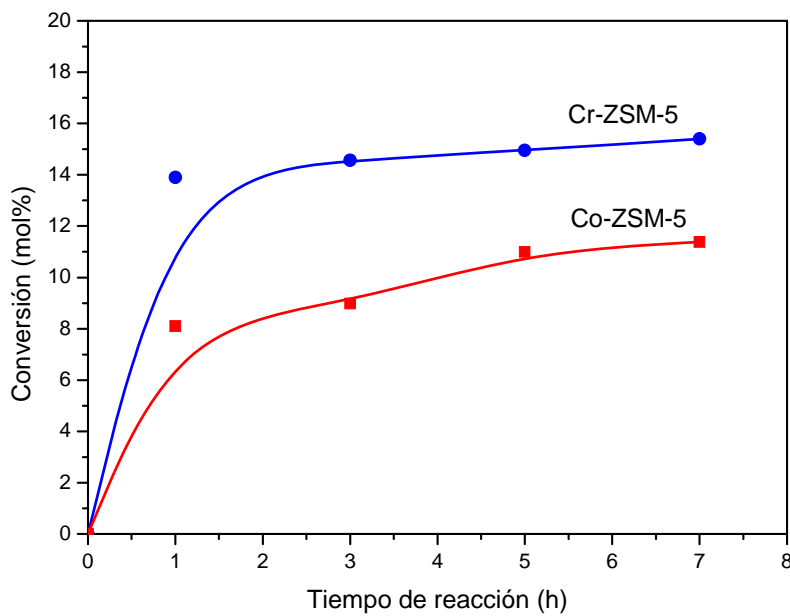


Fig. 4: Conversión de estireno en función del tiempo. Condiciones de reacción: temperatura: 333 K; relación molar estireno/ H_2O_2 : 1.7; solvente: acetonitrilo.

Tabla 1: Actividad catalítica comparada (Condiciones de reacción: temperatura: 333 K; relación molar estireno/H₂O₂: 1,7; solvente: acetonitrilo; tiempo: 7 h)

Catalizador	Conv	S _{Benz}	S _{Epóx}	S _{Otros}
Cr-ZSM-5	15,4	70,9	19,1	10
Co-ZSM-5	11,3	90,8	1,6	7,5

Valores expresados como mol%

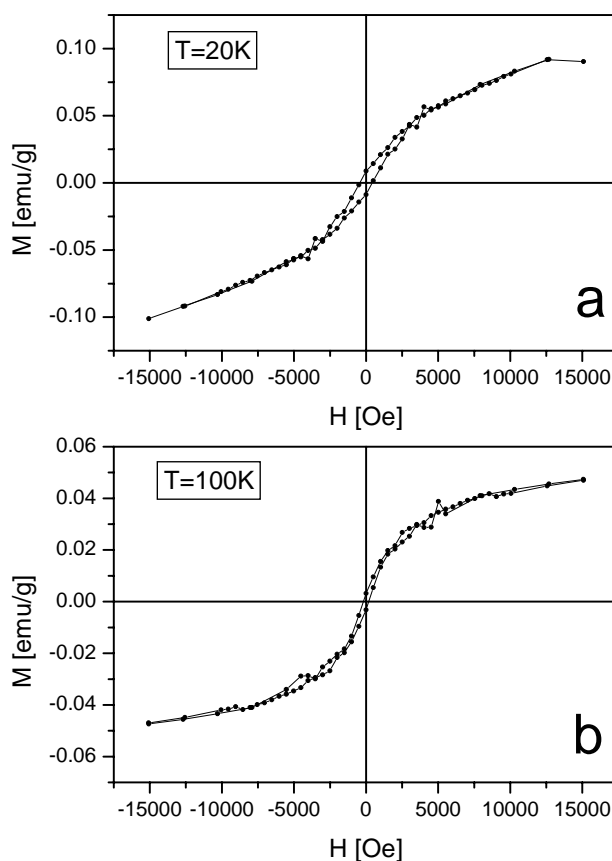


Fig. 5: Ciclos de histéresis de Cr-ZSM-5 medidos a $T=20K$ (a) y $T=100K$ (b)

Estos resultados indican que la muestra Cr-ZSM5 presenta un comportamiento levemente ferromagnético a baja temperatura (Figura 5a). A partir de los 100 K se observa un comportamiento superparamagnético que se va debilitando a medida que aumenta la temperatura (hecho evidenciado por la marcada disminución de la magnetización). Como la única fase detectada por XRD además de la zeolita es el sesquióxido de cromo, atribuimos a este óxido el comportamiento magnético observado.

Si se considera que entre 20 K y 100 K desaparece la contribución ferromagnética, la temperatura de bloqueo T_B estará entre estos dos valores. Para estimar el tamaño medio de las partículas con este comportamiento se considera la conocida fórmula (Cornell y Schwertmann, 2003):

$$V = \frac{25k_B T_B}{K_{eff}} \quad (1)$$

donde V es el volumen medio de partícula, k_B es la constante de Boltzman, T_B es la temperatura de bloqueo y K_{eff} es la constante efectiva de anisotropía magnetocristalina.

El sesquióxido de cromo o cromia (Cr_2O_3) es isoestructural con la hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), es decir que cristaliza en la estructura del corundum. Los cationes tienen coordinación octaédrica y ocupan dos tercios de los intersticiales en una red compacta hexagonal de iones oxígeno. Sin embargo, tanto en la hematita, como en la cromia los parámetros cristalográficos difieren levemente de los valores ideales, resultando en variaciones estructurales aproximadamente isotrópicas y muy similares entre ambos óxidos (Finger y Hazen, 1980). Dado que en la literatura no existen valores de K_{eff} reportados para la cromia, tiene sentido considerar que la constante de anisotropía magnetocristalina K de estos óxidos isoestructurales sea similar. Por otra parte, la magnetización observada es muy baja, lo que lleva a desprestigiar la anisotropía de forma (que es proporcional a M). Además, como en fases de baja coercitividad la anisotropía cristalina es la predominante, consideraremos que $K_{eff} \sim K$.

Así, para aplicar la ecuación 1 para estimar el valor de V , consideramos el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina reportado para la hematita $K_{eff} = 1 - 6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ (Cornell y Schwertmann, 2003). Usando la ecuación 1, bajo la hipótesis de partículas esféricas, y tomando el mínimo valor de K_{eff} ($1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$) y una estimación máxima de T_B de 100K, se obtiene la máxima estimación del tamaño medio de partículas d posible, el cual resulta de 20 nm. Por otra parte, si tomamos un $K_{eff} = 6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ y una temperatura de bloqueo $T_B = 20\text{K}$, se obtiene la mínima estimación para d , en este caso, 6 nm. Esta estimación nos sirve para determinar sólo el orden de magnitud del tamaño de las partículas que originan el comportamiento ferromagnético a baja temperatura, ya que deben tenerse en cuenta los errores introducidos en el cálculo por desconocimiento del K_{eff} real y la amplia variación de las temperaturas de bloqueo asumidas. El rango encontrado indica que $6 \text{ nm} \leq d \leq 20 \text{ nm}$.

CONCLUSIONES

De los resultados preliminares obtenidos para las zeolitas modificadas con cromo y cobalto se concluye que ambos materiales son activos para la oxidación selectiva de estireno con elevada selectividad hacia benzaldehído.

En cuanto al comportamiento magnético, se observa una modificación de la respuesta diamagnética observada para la matriz ZSM-5 cuando se le incorporan los metales de transición, apareciendo componentes para y ferromagnéticas que se evidencian con la aparición de ciclos de histéresis. Se observa un comportamiento superparamagnético con temperatura de bloqueo entre 20 y 100 K en partículas de cromia con tamaño medio que estaría entre 6 y 20 nm.

Ya que la magnetometría de muestra vibrante es una técnica de caracterización rápida, fácil y económica, podría utilizarse la correlación de magnetismo / actividad catalítica como un primer paso para la selección de materiales con una buena performance catalítica, tal como se hizo para el caso de zeolitas modificadas con cobalto (Pierella et al., 2008b). Este trabajo se presenta como una primera etapa en ese sentido.

AGRADECIMIENTOS

A CONICET-PIP-6313/05, FONCYT PICT 2007-00303, UTN-PID-25E129 y Secyt-UNC 05/B400. A CONICET: L. Pierella, C. Saux, M. Renzini, H. Bertorello y P. Bercoff; a UTN: L. Pierella, M. Renzini y C. Saux.

REFERENCIAS

- Bansmann, J.; Baker, S.; Binns, C.; Blackman, J.; Bucher, J.; Dorantes-Dávila, J.; Dupuis, V.; Favre, L.; Kechrakos, D.; Kleibert, A.; Meiwes-Broer, K.; Pastor, G.; Perez, A.; Toulemonde, O.; Trohidou, K.; Tuillon, J.; Xie, Y. (2005); *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*. Surface Science Reports: 56, 189-275.
- Barbara, B. (2005); *Single-particle nanomagnetism*. Solid State Science: 7, 668-681.
- Barea, E.M.; Fornes, V.; Corma, A.; Bourgues, P.; Guillon, E.; Puentes, V.F. (2004); *A new synthetic route to produce metal zeolites with subnanometric magnetic clusters*. Chemical Communications: 17, 1974-1975.
- Bercoff, P.G.; Bertorello, H.R.; Saux, C.; Pierella, L.B.; Botta, P.M.; Kanazawa, T.; Zhang, Y. (2009); *Magnetic properties of Co-impregnated zeolites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials: 321, 3813-3820.
- Cornell, R.; Schwertmann, U. (2003); *The iron oxides*. Wiley VCH, p. 121.
- Finger, L.; Hazen, R. (1980); *Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars*. Journal of Applied Physics: 51, 5362-5368.
- Hergt, R.; Dutz, S.; Müller, R.; Zeisberger, M. (2006); *Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy*. Journal of Physics. Condensed Matter: 18, S2919-S2934.
- Li, X.; Shen, B.; Xu, Ch. (2010); *Interaction of titanium and iron oxide with ZSM-5 to tune the catalytic cracking of hydrocarbons*. Applied Catalysis A: General: 375, 222-229
- Lingaiah, N.; Reddy, K.M.; Babu, N.S.; Rao, K.N.; Suryanarayana, I.; Prasad, P.S.S. (2006); *Aerobic selective oxidation of benzyl alcohol over vanadium substituted ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid*. Catalysis Communication: 7, 245-250.
- Liu, J.; Wang, F.; Gu, Z.; Xu, X. (2009); *Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by silver doping for mild oxidation of styrene to benzaldehyde*. Chemical Engineering Journal: 151, 319-323.
- Odedairo, T.; Al-Khattaf, S. (2010); *Kinetic analysis of benzene ethylation over ZSM-5 based catalyst in a fluidized-bed reactor*. Chemical Engineering Journal: 157, 204-215.
- Park, I.; Yoon, M.; Kim, Y.M.; Kim, Y.; Yoon, H.; Song, H.; Volkov, V.; Avilov, A.; Park, Y. (2003); *Magnetic properties and microstructure of cobalt nanoparticles in a polymer film*. Solid State Communications: 44, 385-389.
- Parkin, S.; Xin J.; Kaiser, C.; Panchula, A.; Roche, K.; Samant, M. (2003); *Magnetically engineered spintronic sensors and memory*. Proceedings of the IEEE: 91, 661-680.
- Pierella, L.B.; Saux, C.; Bertorello, H.R.; Bercoff, P.G.; Botta, P.M.; Rivas, J. (2008a); *Occluded cobalt species over ZSM-5 matrix: Design, preparation, characterization and magnetic behavior*. Materials Research Bulletin: 43, 2026-2035.
- Pierella, L.B.; Saux, C.; Caglieri, S.C.; Bertorello, H.R.; Bercoff, P.G. (2008b); *Catalytic activity and magnetic properties of Co-ZSM-5 zeolites prepared by different methods*. Applied Catalysis A: 347(1), 55-61.
- Rabo, J.A. (2002); *Future opportunities in zeolite science and technology*. Appl. Catal. A.: 229(1-2), 7-10.

Renzini, M. S.; Sedran, U.; Pierella, L. B. (2009); *H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11 zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 86, 215-220.

Simon, A.; Delmotte, L.; Chezeau, J.M. (1997); *Magnetic susceptibility effect on the ^{19}F chemical shift of *p*-fluoroacetophenone molecules adsorbed in FAU and MFI zeolites*. Microporous Materials: 11(3-4), 207-211.

Sun, S.; Murray, C.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. (2000); *Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*. Science: 287, 1989-1992.

Villa, A.L.; Caro, C.A.; Montes de Correa, C. (2005); *Cu- and Fe-ZSM-5 as catalysts for phenol hydroxylation*. Journal of Molecular Catalysis A: 228, 233-240.

Wichtelová, B.; Sobalík, Z.; Dedecek, J. (2003); *Redox catalysis over metallo-zeolites: Contribution to environmental catalysis*. Applied Catalysis B: 41, 97-114.

Xavier, K.O.; Chacko, J.; Mohammed Yusuff, K.K. (2004); *Zeolite-encapsulated Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes as catalysts for partial oxidation of benzyl alcohol and ethylbenzene*. Applied Catalysis A: 258, 251-259.